

PUB-NO: WO009210528A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: WO 9210528 A1

TITLE: SULPHONATED POLYORGANOSILOXANE-BASED MEMBRANES, THEIR PREPARATION AND USE THEREOF AS SOLID ION CONDUCTORS

PUBN-DATE: June 25, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
POINSIGNON, CHRISTIANE	FR
SANCHEZ, JEAN-YVES	FR
DENOYELLE, ALAIN	FR
ARMAND, MICHEL	FR

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
CENTRE NAT RECH SCIENT	FR

APPL-NO: FR09100974

APPL-DATE: December 5, 1991

PRIORITY-DATA: FR09015219A (December 5, 1990)

INT-CL (IPC): C08G077/28, C08G077/392, H01B001/12, H01M002/16, H01M008/02

EUR-CL (EPC): B01D071/70 ; C08G077/28, H01G009/00, H01M006/18, C08G077/392, H01B001/12, H01M008/02, H01M008/10

US-CL-CURRENT: 528/30

ABSTRACT:

CHG DATE=19940730 STATUS=O>A polyorganosiloxane-based membrane comprising sulphobenzyl siloxane units and optionally siloxane units having a cross-linking substituent or precursor of a cross-linking grouping, and/or siloxane units having one or two substituents modifying the mechanical properties. The preparation of the membrane and its use, particularly as a solid ion conductor or as an ion exchange resin, are also described.



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets<sup>5</sup> :</b> <b>C08G 77/28, 77/392, H01B 1/12</b> <b>H01M 8/02, 2/16</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 92/10528</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> <b>25 juin 1992 (25.06.92)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> <b>PCT/FR91/00974</b> <b>(22) Date de dépôt international:</b> <b>5 décembre 1991 (05.12.91)</b>			
<b>(30) Données relatives à la priorité:</b> <b>90/15219 5 décembre 1990 (05.12.90) FR</b>			
<b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 15, quai Anatole-France, F-75007 Paris (FR).			
<b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement) :</b> POINSIGNON, Christiane [FR/FR]; 34, avenue Jean-Perron, F-38100 Grenoble (FR). SANCHEZ, Jean-Yves [FR/FR]; "Le Chaboud", 781, chemin de Chartreuse, F-38330 Saint-Isimier (FR). DENOYELLE, Alain [FR/FR]; 80, avenue Jean-Perron, F-38100 Grenoble (FR). ARMAND, Michel [FR/FR]; "Les Corjons", F-38410 Saint-Martin-d'Uriage (FR).			
<b>(54) Title:</b> SULPHONATED POLYORGANOSILOXANE-BASED MEMBRANES, THEIR PREPARATION AND USE THEREOF AS SOLID ION CONDUCTORS <b>(54) Titre:</b> MEMBRANES A BASE DE POLYORGANOSILOXANES SULFONES, LEUR PREPARATION ET LEUR APPLICATION COMME CONDUCTEURS IONIQUES SOLIDES			
<b>(57) Abstract</b> <p>A polyorganosiloxane-based membrane comprising sulphobenzyl siloxane units and optionally siloxane units having a cross-linking substituent or precursor of a cross-linking grouping, and/or siloxane units having one or two substituents modifying the mechanical properties. The preparation of the membrane and its use, particularly as a solid ion conductor or as an ion exchange resin, are also described.</p>			
<b>(57) Abrégé</b> <p>Membrane à base de polyorganosiloxane comportant des motifs sulfonyl benzyl siloxane et éventuellement des motifs siloxane portant un substituant réticulant ou précurseur d'un groupement réticulant, et/ou des motifs siloxane portant un ou deux substituants modificateurs des propriétés mécaniques; sa préparation; et son application notamment comme conducteur ionique solide ou comme résine échangeuse d'ions.</p>			
<b>(74) Mandataire:</b> TONNELLIER, Jean-Claude; Cabinet Nony & Cie, 29, rue Cambacérès, F-75008 Paris (FR). <b>(81) Etats désignés:</b> AT (brevet européen), BE (brevet européen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US.			
<b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>			

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mal
BB	Barbade	FR	France	MN	Mongolie
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	Brésil	HU	Hongrie	PL	Pologne
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU+	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique

+ Toute désignation de "SU" produit ses effets dans la Fédération de Russie. On ignore encore si une telle désignation produit ses effets dans les autres Etats de l'ancienne Union soviétique.

-1-

Membranes à base de polyorganosiloxanes sulfonés, leur préparation et leur application comme conducteurs ioniques solides.

La présente invention a pour objet de nouvelles membranes à base de polyorganosiloxanes sulfonés, leur préparation et leur application comme conducteurs ioniques solides.

On sait que les matériaux conducteurs ioniques présentent un grand intérêt dans la réalisation d'accumulateurs et de piles électriques, de jauge d'activité spécifique, de supercondensateurs, de capteurs, de systèmes electrochromes et de membranes échangeuses d'ions. Ils permettent en particulier la réalisation de systèmes électrochimiques entièrement solides.

Les matériaux (polyorganosiloxanes) constituant la membrane de l'invention sont obtenus par le procédé classique sol-gel, c'est-à-dire par hydrolyse d'alkoxysilanes convenablement substitués puis polycondensation. Ce sont des produits amorphes, et leur procédé de préparation permet aisément la réalisation de couches minces. Ils ne possèdent pas les inconvénients observés avec les produits cristallins ou vitrocéramiques utilisés jusqu'à présent comme conducteurs ioniques solides, à savoir : anomalies de dilatation gênantes pour certaines utilisations, et structure hétérogène caractérisée notamment par des joints de grains qui affectent les propriétés électriques et mécaniques et qui diminuent la durée de vie des systèmes dans lesquels ils sont utilisés.

Les polyorganosiloxanes utilisés selon l'invention sont caractérisés par la présence de motifs benzyl sulfonique qui permet de leur conférer, à l'état hydraté, des propriétés de conductivité importantes, supérieures à celle du Nafion. Par l'adjonction de motifs siloxane convenables, il est possible de rendre les produits finals insolubles et/ou de leur conférer des propriétés mécaniques appropriées (par exemple plasticité) et/ou de les réticuler, ce qui permet notamment la réalisation de membranes cohérentes, souples ou rigides.

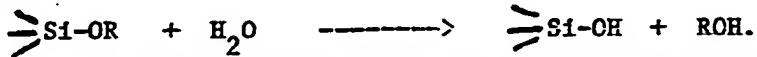
On sait que les polyorganosiloxanes sont des polymères organo-minéraux obtenus au départ de dérivés organosiliciés (c'est-à-dire ayant au moins une liaison silicium-carbone) contenant des groupements alkoxysilane. leur obtention par le procédé sol-gel est bien connue. Il s'agit d'un procédé basé sur une transition liquide-solide (passage d'une

## FEUILLE DE REMPLACEMENT

-2-

solution à un gel), selon des réactions successives d'hydrolyse et de polycondensation.

La réaction d'hydrolyse de l'alkoxyde est schématiquement la suivante :



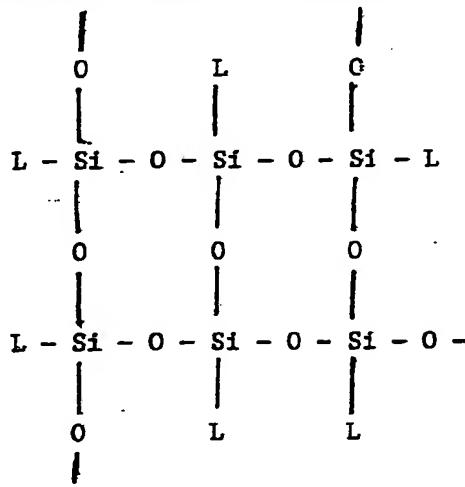
Cette réaction est suivie d'un traitement thermique à température peu élevée donnant lieu à une réaction de polycondensation, soit entre un silanol et un siloxane non hydrolysé, avec formation d'un alcool ROH, selon la réaction :



soit entre deux silanols, avec formation d'eau, selon la réaction :



Dans les réactions schématiques ci-dessus, on n'a représenté que la réaction d'un des substituants alkoxyde du silicium dans le produit de départ. Bien entendu, les mêmes réactions d'hydrolyse et de polycondensation ont lieu avec les autres substituants alkoxyliés de l'atome de silicium présents dans le produit de départ, de sorte que le composé polycondensé, lorsque le produit d'hydrolyse est un silanetriol, conduit à la formation de produits de polycondensation tridimensionnels, par exemple du type :



L représentant un radical organique lié au silicium par une liaison carbone-silicium.

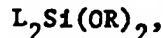
Bien entendu, diverses configurations du polymère tridimensionnel sont possibles, car la préparation de la réaction de polycondensation a évidemment un caractère aléatoire.

FEUILLE DE REMPLACEMENT

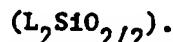
-3-

On voit que les polycondensats obtenus à partir de trialkoxysilanes peuvent être considérés comme constitués de motifs répondant à la formule brute  $(L-SiO_{3/2})$ .

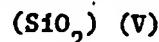
Il est bien entendu possible de mélanger aux trialkoxysilanes de départ des dialkoxysilanes de formule schématique :



dont l'hydrolyse puis la condensation avec d'autres motifs silanol permet la propagation de la réaction de polycondensation en fournissant des motifs de formule brute :



De façon analogue, la présence dans le produit de départ de motifs tétraalkoxysilane  $Si(OAlk)_4$  permet après hydrolyse la propagation de la réaction de polycondensation, conduit à la présence dans le polymère tridimensionnel final de motifs de formule brute (V) :



Par l'addition de motifs siloxane convenables, on peut modifier les propriétés du polymère final.

Sur la réalisation de polyorganosiloxanes, et sur l'addition de divers motifs siloxanes destinés à modifier les propriétés, notamment mécaniques, du polyorganosiloxane final, il existe une littérature abondante. On peut citer par exemple les demandes de brevet FR-2 413 400, 2 413 415, FR-2 413 416 ; le brevet US 4 374 696 ; et la demande de brevet PCT-WO 88/00215.

La présente invention a donc pour objet une membrane, ayant notamment des propriétés de conducteur ionique, constituée en un matériau à base d'un polyorganosiloxane contenant au moins 10 %, en motifs, de motifs de formule brute (I) :



dans laquelle :

R, lié au silicium par une liaison silicium-carbone, représente  $-CH_2-Ar-(SO_3^H)_t$

Ar est un groupement phénylène éventuellement substitué, et t représente le taux de sulfonation des groupements Ar qui peuvent varier de 0,1 à 2,

ledit polyorganosiloxane étant éventuellement présent sous forme hydratée.

Généralement, le matériau constituant la membrane de l'invention contient au moins 30 %, en motifs, de motifs de formule I, et de préférence au moins 50 % de tels motifs.

Pour certaines applications nécessitant une conductivité ou une capacité d'échange importante, on utilisera de préférence, un polyorganosiloxane contenant au moins 70 %, et en particulier au moins 80 % de motifs de formule (I).

Lorsque les propriétés mécaniques de la membrane ne sont pas décisives dans le choix du matériau, on peut utiliser des polyorganosiloxanes ayant des teneurs plus élevées en motifs de formule I. En particulier, dans les applications concernant la réalisation de supercondensateurs, piles de longue durée à électrolyte solide, dispositifs électrochromes, capteurs, etc ..., on peut utiliser avantageusement des polyorganosiloxanes constitués uniquement de motifs de formule I.

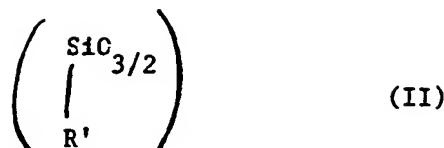
Le groupement Ar peut être substitué par exemple par un ou plusieurs halogènes tels que le fluor ou le chlore.

Lorsqu'ils ne sont pas constitués uniquement de motifs de formule I, les polyorganosiloxanes utilisés selon l'invention contiennent d'autres motifs siloxane provenant notamment d'autres trialkoxysilanes ou dialkoxysilanes, comme cela sera précisé ci-après. L'addition de tels motifs, destinée à modifier les propriétés, notamment les propriétés mécaniques, du polyorganosiloxane final, est connue en soi ; voir notamment les brevets et demandes de brevet cités ci-dessus.

Les polyorganosiloxanes utilisés selon l'invention ne contiennent généralement pas de motifs minéraux de formule brute ( $\text{SiO}_2$ ) qui résultent de l'utilisation, dans le mélange de produits de départ, de tétra-alkoxysilanes, comme rappelé ci-dessus. En effet, de tels motifs motifs minéraux n'apportent pas de propriétés intéressantes dans la réalisation de membranes, et réduisent le taux de groupements sulfoniques actifs. Toutefois, dans certaines applications, la présence d'une faible quantité de motifs ( $\text{SiO}_2$ ) ne modifie pas sensiblement les propriétés de la membrane. La membrane de l'invention peut donc contenir de tels motifs ( $\text{SiO}_2$ ) à raison de moins de 10 % et de préférence moins de 5% en motifs.

« L'invention a donc notamment pour objet une membrane à base d'un polyorganosiloxane tel que défini ci-dessus, qui contient en outre jusqu'à 90 % en motifs, de motifs de formule (II)

-5-

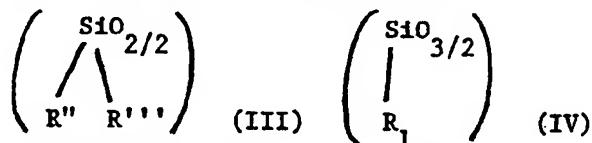


dans laquelle R' représente - H, ou bien R', lié au silicium par une liaison silicium-carbone, est un groupement organique monovalent facilitant la réticulation ou bien R' est un groupement divalent réticulant dont la liaison pendante est une liaison carbone-silicium, reliant entre eux deux motifs du polyorganosiloxane.

Généralement, les motifs de formule II, III, IV et/ou V représentent moins de 70 % et en particulier moins de 50 % de l'ensemble des motifs du polyorganosiloxane.

Lorsque R' est un groupement monovalent, il s'agit notamment d'un groupement alcényle à double liaison terminale ayant de 2 à 6 atomes de carbone tel qu'un groupement vinyle ou allyle. Lorsque R' est un groupement divalent, il s'agit par exemple d'un groupement alcénylène ayant de 4 à 12 et en particulier 4 à 6 atomes de carbone, ou un groupement  $-\text{CH}_2\text{--C}_6\text{H}_4\text{--CH}_2\text{--}$ .

L'invention a également pour objet une membrane à base d'un polyorganosiloxane, tel que défini précédemment, qui comporte en outre des motifs de formule (III) et/ou de formule (IV)



dans laquelle  $\text{R}_1$ , R'' et R''' représentent indépendamment des groupements organiques, liés au silicium par une liaison silicium-carbone, qui sont capables de modifier les propriétés mécaniques dudit polyorganosiloxane (par exemple, acquisition de la plasticité favorisant la mise en forme). Les groupements  $\text{R}_1$ , R'' et R''' représentent par exemple des groupements aryle, et en particulier phényle, éventuellement substitués, ou des groupements alkyle ayant par exemple 1 à 18 atomes de carbone. Les groupements aryle (en particulier phényle), peuvent être substitués notamment par un ou plusieurs halogènes (fluor ou chlore).

L'invention a notamment pour objet des membranes à base de polyorganosiloxanes constitués uniquement de motifs de formule (I). Ces produits sont solubles dans l'eau.

Les polyorganosiloxanes obtenus selon le procédé qui sera décrit ci-après contiennent de l'eau de solvatation (généralement au moins 3

molécules d'eau par molécule de groupement sulfonique à 25°C). C'est sous cette forme hydratée qu'ils ont des propriétés de conducteurs protoniques. Cette eau de solvatation peut-être éliminée par chauffage à une température appropriée. Les produits non hydratés ne sont pas conducteurs, mais le redeviennent par réhydratation.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une membrane à base d'un polyorganosiloxane tel que défini précédemment, caractérisé par le fait que l'on soumet un composé de formule  $\text{Si(OAlk)}_3\text{R}_2$ , dans laquelle  $\text{R}_2$  représente un groupement benzyle éventuellement substitué non sulfoné ou un groupement  $-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{SO}_3\text{H}$ , Ar étant un groupement phénylène éventuellement substitué, et Alk est un groupement alkyle inférieur, éventuellement en mélange, dans les proportions requises, avec au moins un composé de formules  $\text{Si(OAlk)}_3\text{R}_3$  et/ou  $\text{Si(OAlk)}_4$  et/ou  $\text{Si(OAlk)}_2\text{R}'\text{R}''\text{R}'''$  et/ou  $\text{Si(OAlk)}_3\text{R}_1$ , dans lesquelles  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''$  et  $\text{R}'''$  sont tels que définis précédemment et  $\text{R}_3$  est un groupement précurseur d'un groupement réticulant (groupement  $\text{R}'$  tel que défini précédemment), à une réaction d'hydrolyse et de polycondensation, selon les méthodes connues, pour obtenir l'organosiloxane correspondant, puis que, dans le cas où  $\text{R}_2$  représente un groupement benzyle non sulfoné éventuellement substitué, l'on soumet le produit obtenu à une réaction de sulfonation, que, le cas échéant, on soumet le produit obtenu à une réaction de réticulation selon les méthodes connues en soi et que l'on met le produit sous la forme désirée pour constituer ladite membrane.

Le groupement  $\text{R}_3$  peut représenter notamment un groupement alcényle à double liaison terminale ayant notamment de 2 à 6 atomes de carbone, en particulier un groupement vinyle ou allyle, et dans ce cas le produit final pourra être réticulé par réaction de deux groupements ( $\text{R}_3$ ) alcényle  $-\text{(CH}_2\text{)}_n\text{CH}=\text{CH}_2$  pour former entre deux atomes de silicium un pont alcénylène  $-\text{(CH}_2\text{)}_{n+1}-\text{CH}=\text{CH}-\text{(CH}_2\text{)}_{n+1}$  ayant 4 à 12 atomes de carbone. Le groupement  $\text{R}_3$  peut aussi représenter un hydrogène, et dans ce cas on obtient également un produit qui pourra être ultérieurement réticulé (après la réaction d'hydrolyse-polycondensation et après la réaction éventuelle de sulfonation) par hydrosilylation en présence d'un agent réticulant diénique tel qu'un divinylbenzène, selon une méthode connue en soi ; voir par exemple Chalk et Harrod, J.A.C.S 87, 16 (1965). On peut opérer dans un solvant tel que le dichlorométhane, par exemple en

présence d'acide hexachloroplatinique comme catalyseur. Le diène est ajouté au mélange réactionnel en quantité molaire sensiblement égale à la moitié de la quantité molaire du composé  $\text{Si(OAlk)}_3\text{R}_3$  (avec  $\text{R}_3 = \text{H}$ ). La réaction de réticulation est alors effectuée par exemple sous l'action d'une source de rayonnement ultraviolet.

Dans des modes de réalisation particuliers, le procédé de l'invention peut encore présenter les caractéristiques suivantes, prises isolément ou en combinaison :

- la réaction d'hydrolyse et de polycondensation consiste à ajouter au produit de départ ou au mélange de produits de départ une quantité d'eau suffisante pour hydrolyser les groupements alkoxy silane des produits de départ en groupements silanols correspondants, puis à chauffer le mélange réactionnel jusqu'à poids constant, à une température pouvant aller de 40 à 70°C ;

- la réaction d'hydrolyse est effectuée de préférence en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide trifluorométhanesulfonique (acide triflique), l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, etc ;

- le groupement Alk est un groupement méthyle, éthyle ou isopropyle ;

- la réaction de sulfonation est effectuée à l'aide d'un acide halogénosulfonique, en particulier de l'acide chlorosulfonique. Cette réaction de sulfonation est connue en soi.

Elle peut être effectuée soit préalablement sur le benzyl trialkoxysilane soit sur le produit final. Dans le premier cas, la fonction acide sulfonique doit alors être bloquée temporairement, par exemple sous forme du sulfonate de pyridinium correspondant. La fonction acide sulfonique peut être ensuite libérée par addition d'HCl à la fin du procédé d'hydrolyse-polycondensation.

Lorsqu'un groupement réticulant du type alcèneyle est présent, la réticulation peut être effectuée sur le matériau obtenu, et mis sous forme du produit final désiré, par chauffage final, par exemple à une température de 80 - 120°C. Lorsque le produit de départ contient des produits de formule  $\text{Si(OAlk)}_3\text{R}_3$  (avec  $\text{R}_3 = \text{H}$ ), la réticulation est effectuée avec un diène tel que le divinylbenzène, en présence d'acide hexachloroplatinique, comme indiqué ci-dessus. Bien entendu, on met le matériau sous la forme désirée avant d'initier la réaction d'hydrosilylation par l'action du rayonnement ultraviolet. Le produit est réticulé dans ce cas par la formation de ponts

-8-

-  $(\text{CH}_2)_2$  -  $\text{C}_6\text{H}_4$  -  $(\text{CH}_2)_2$  - entre deux atomes de silicium.

La présente invention a également pour objet une membrane pouvant être obtenue par le procédé qui vient d'être défini.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une telle membrane comme conducteur ionique (notamment protonique) solide.

On sait que les conducteurs ioniques solides peuvent être utilisés comme électrolytes dans des accumulateurs électriques ; dans des piles électriques à longue durée de vie, car l'utilisation de l'électrolyte solide, qui n'est pas conducteur électronique, évite la décharge de la pile dans des courts-circuits internes ; dans des capteurs, dans lesquels on mesure en circuit ouvert une différence de potentiel induite par une différence de concentration d'une espèce chimique en contact avec les électrodes ; dans les systèmes à interfaces électrode-électrolyte bloquantes constituant des supercondensateurs capables de stocker l'énergie électrique ; et dans les systèmes à électrodes "électrochrome" dans lesquels l'injection ou le départ d'ions induit un changement de coloration (afficheurs électrochromiques).

En outre, lorsqu'ils sont insolubles dans l'eau et ont les propriétés mécaniques appropriées, les polyorganosiloxanes utilisés selon l'invention peuvent constituer des membranes de piles à combustibles du type à hydrogène/oxygène ou à méthanol.

L'un des avantages des polyorganosiloxanes utilisés selon l'invention est qu'ils résistent à des températures élevées, supérieures à 200°C.

Un intérêt supplémentaire des polyorganosiloxanes utilisés selon l'invention réside dans leur facilité de mise en forme. Ils se distinguent en cela des ionomères perfluorés du type Nafion, dont la mise en forme est difficile ; voir par exemple le brevet FR-2 597 491. Leur procédé de préparation permet de les obtenir sous la forme de films, en particulier de films minces, sur des supports solides appropriés, et dans ce cas, la réaction de sulfonation peut-être réalisée après la mise en forme, sur le film mince lui-même. Ils peuvent également être obtenus sous la forme de poudres. Les poudres peuvent elles-mêmes donner des films minces par mise en solution dans un solvant approprié, dépôt de la solution sur un support convenable et évaporation du solvant, selon les méthodes connues. Enfin, les poudres de

## FEUILLE DE REMPLACEMENT

-9-

polyorganosiloxanes ayant les propriétés de plasticité requises peuvent être mises en forme par pressage à chaud.

L'invention concerne également tout dispositif fondé sur l'emploi d'un conducteur ionique (protonique) solide entre deux électrodes, dans lequel ledit conducteur ionique solide est une membrane telle que définie précédemment. Ces dispositifs sont notamment des piles à combustibles, et des dispositifs "tout solide" tels que les piles à longue durée de vie, les capteurs, les systèmes de modulation de la lumière (appelés aussi électrochromes), les supercondensateurs, etc ...

Le principe de ces divers dispositifs est connu en soi. Des exemples de telles utilisations sont donnés ci-après dans la partie expérimentale. Comme indiqué ci-dessus, la membrane de l'invention doit être à l'état hydraté lors du fonctionnement du dispositif où elle est introduite. Dans le cas où la membrane est utilisée dans une pile à combustible, il est préférable bien entendu d'employer une membrane réticulée, insoluble dans l'eau, car le fonctionnement d'une telle pile produit de l'eau.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

#### EXEMPLE 1

##### Acide polybenzylsiloxane sulfonique (PBSS)

Le produit de départ est le benzyltriéthoxysilane (TEBS) commercialisé par Petrarch Systems.

On dissout 15 g de TEBS dans 375 ml de méthanol. On ajoute 3,2 cm<sup>3</sup> d'eau et quinze gouttes d'acide triflique concentré.

On agite pendant 30 min à température ambiante.

On transfère alors la solution dans une boîte de Petri en polycarbonate, que l'on place dans une étuve à 75°C pendant 2 semaines.

On obtient le polybenzylsiloxane (PBS).

Le spectre infrarouge est en accord avec la structure indiquée.

On obtient des résultats analogues en remplaçant l'acide triflique par l'acide sulfurique.

Masse moléculaire :

**FEUILLE DE REMPLACEMENT**

-10-

Par chromatographie d'exclusion stérique, avec comparaison avec des échantillons étalons de polystyrène, on a obtenu les résultats suivants :

$$\overline{M}_p = 18\ 900$$

$$\overline{M}_n = 3\ 600,$$

soit un indice de polymolécularité de 5,3.

Il est possible d'augmenter sensiblement  $M_n$  et de diminuer l'indice de polymolécularité en préparant une solution de PBS dans le toluène et en précipitant le PBS par addition de méthanol.

Sulfonation:

On dissout le PBS ainsi obtenu dans 30 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone ou de dichlorométhane.

On ajoute goutte à goutte 5,85 g d'acide chlorosulfonique. Cette quantité est calculée pour obtenir un taux de sulfonation de 0,85. On maintient l'agitation pendant 30 min à température ambiante.

On observe la précipitation de l'acide polybenzylsiloxyane sulfonique (PBSS).

Le précipité est lavé successivement avec du tétrachlorure de carbone ou du dichlorométhane.

On isole le précipité par filtration ou centrifugation.

Après élimination du solvant résiduel sous pression réduite, on obtient le PBSS sous la forme d'une poudre très soluble dans l'eau à température ambiante.

Par évaporation de l'eau, la solution aqueuse donne un film dont la coloration varie avec le taux d'hydratation. Le produit est blanc et translucide à l'état fortement hydraté, il passe au jaune transparent puis à l'ocre quand il se dessèche. Cette déhydratation s'accompagne d'une modification des propriétés mécaniques, le PBSS devenant de plus en plus dur et cassant. Par réhydratation du matériau déhydraté, on obtient à nouveau le produit hydraté sous la forme d'un film blanc et translucide.

Le produit séché à 50°C. contient au moins 3 molécules d'eau par groupement sulfonique.

La masse volumique du PBSS, mesurée sur des échantillons de dimensions connues varie entre 1,2 et 1,6 g/cm<sup>3</sup> environ, suivant le degré d'hydratation.

Le spectre infrarouge du PBSS déposé sur des plaquettes de silicium est en accord avec la structure indiquée. Une bande autour de

-11-

$1730 \text{ cm}^{-1}$  caractérise le proton hydraté et l'eau de solvatation entourant les groupements sulfoniques.

Température de transition vitreuse : par calorimétrie différentielle à balayage, on détermine une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de  $-70 \pm 20^\circ\text{C}$  pour le PBSS ( $+30 \pm 5^\circ\text{C}$  pour le PBS).

Analyse thermogravimétrique :

Les mesures effectuées montrent une dégradation des groupements organiques à partir de  $300^\circ\text{C}$ .

La déshydratation mesurée entre  $50$  et  $200^\circ\text{C}$  est de  $15\%$ . Elle correspond au départ d'environ  $3$  molécules d'eau par groupement sulfonique.

Capacité d'échange :

Pour mesurer la capacité d'échange, on dose les fonctions sulfoniques par une solution d'hydroxyde de sodium, le titrage étant suivi au pH-mètre. La capacité d'échange mesurée est d'environ  $3,8$  moles  $\text{H}^+$ /kg.

Conductivité :

Elle est mesurée à température ambiante par spectroscopie d'impédance sur des films de dimensions connues.

Les valeurs de conductivité trouvées varient de  $2.10^{-3}$  à  $7.10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . La dispersion des valeurs provient essentiellement des différences d'hydratation des échantillons. On observe une diminution de la conductivité quand l'échantillon est légèrement chauffé. Cette diminution de la conductivité est due à la déshydratation : les sites sulfoniques sont moins solvatés, et il en résulte une diminution de la mobilité du proton.

EXEMPLE 2

Acide poly-p-fluorobenzylsiloxane sulfonique

On opère de façon analogue à celle décrite à l'exemple 1, en remplaçant le TEBS par le parafluorobenzyltriéthoxysilane.

Le parafluorobenzyltriéthoxysilane est obtenu par synthèse à l'aide d'un dérivé organo-magnésien. Pour cela, le chlorure de parafluorobenzyle (produit commercialisé par JANSEN) est mis en solution à  $17\%$  en volume dans l'éther éthylique. On opère sous atmosphère d'argon. La

**FEUILLE DE REMPLACEMENT**

-12-

solution obtenue est versée goutte à goutte sur du magnésium (en excès de 10 %) dans l'éther. La solution est ensuite maintenue pendant 3 heures à reflux pour dissoudre tout le magnésium. La solution obtenue est ajoutée goutte à goutte dans une solution à 13 % en volume de tétrathoxysilane dans l'éther éthylique. La solution est maintenue pendant 1 heure à reflux, puis pendant une nuit à température ambiante, sous courant d'argon. Elle est filtrée et l'éther est évaporé. On obtient ainsi le p-fluorobenzyltriéthoxysilane sous la forme d'un liquide.

Ce produit est hydrolysé par l'eau en présence d'acide triflique, de façon analogue à celle décrite à l'exemple 1, pendant 1 heure à température ambiante.

On met ensuite le produit hydrolysé à l'étuve à 75°C pendant une nuit. On obtient un solide marron que l'on lave avec du pentane puis de l'eau, dans lesquels il est insoluble. Le produit obtenu est soluble dans le méthanol et le THF.

Le spectre infrarouge présente un pic caractéristique à 1384  $\text{cm}^{-1}$  qui peut être attribué à la liaison fluor-carbone aromatique, alors que le pic correspondant apparaît à 1229  $\text{cm}^{-1}$  pour le chlorure de parafluorobenzyle.

Sulfonation : Elle est effectuée de façon analogue à celle décrite à l'exemple 1. La réaction de sulfonation est quantitative

#### EXEMPLE 3

Poly (acide benzyl sulfonique siloxane-co-vinyl siloxane)

#### Hydrolyse et copolycondensation du TEBS et du triméthoxyvinylsilane (TMVS)

On opère de façon analogue à celle décrite à l'exemple 1, au départ du TEBS et du TMVS, en ajoutant 20 % en mole de TMVS (Petrarch Systems) par rapport au TEBS initial.

La polycondensation dure 1 semaine à 75°C.

Le polycondensat obtenu contient 17 % en moles de motifs vinylsiloxanes.

## FEUILLE DE REMPLACEMENT

-13-

La sulfonation est effectuée comme à l'exemple 1 mais, pour éviter la sulfonation des groupements vinyle, on opère à basse température. Deux essais ont été réalisés, l'un à - 9°C, l'autre à - 20°C, pendant une demi-heure. Le matériau obtenu est lavé successivement avec du tétrachlorure de carbone, ou du dichlorométhane et de l'eau, dans lesquels il est insoluble.

On peut améliorer le rendement de la sulfonation en opérant à - 20°C pendant un temps plus long.

On obtient ainsi un co-polycondensat appelé par convention poly (acide benzyl sulfonique siloxane-co-vinyl siloxane) (en abrégé PBVS<sub>2</sub>S) comportant, en motifs, 5/6 de motifs benzylsiloxane sulfonés et 1/6 de motifs vinylsiloxane. Cette nomenclature conventionnelle signifie que les groupements benzylsulfonique et vinyle sont liés à des atomes de silicium différents.

Le produit obtenu est insoluble dans l'eau, même à chaud. Comme dans le cas du PBSS de l'exemple 1, sa couleur varie avec son degré d'hydratation.

Le produit se présente sous la forme d'une poudre amorphe, ce qui a été vérifié par diffraction des rayons X.

La réticulation (par les groupements vinyle) s'effectue principalement par chauffage, par exemple à 100°C. On peut donc avantageusement effectuer cette réticulation, après mise en forme finale du matériau obtenu, par chauffage à cette température.

#### Capacité d'échange :

Pour l'échantillon sulfoné à - 9°C, la capacité d'échange est de 4,1 moles H<sup>+</sup>/kg. Le taux pratique de sulfonation est 0,96.

Le taux pratique de sulfonation est défini comme le rapport entre le nombre de groupes benzyle sulfonés et le nombre total de groupes benzyle.

L'échantillon sulfoné à - 20°C pendant une demi-heure a une capacité d'échange de 1,7 moles H<sup>+</sup>/kg et un taux pratique de sulfonation de 0,31.

L'échantillon sulfoné à - 20°C pendant un temps de 1 heure a une capacité d'échange de 2,9 moles H<sup>+</sup>/kg et un taux de sulfonation de 0,53.

#### Conductivité :

## FEUILLE DE REMPLACEMENT

-14-

La conductivité du produit obtenu, pressé sous forme de membranes, est de  $1,3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour le premier échantillon, et de  $8,5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour le second échantillon.

Lorsque le second échantillon est placé pendant 24 heures dans une enceinte à pression saturante de vapeur d'eau, sa conductivité s'élève à  $1,5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Cette augmentation de conductivité est à relier à l'augmentation de la teneur en eau dans le matériau.

Analyse thermogravimétrique :

On observe une forte déshydratation entre 84 et 155°C. Jusqu'à 280°C on observe une perte de poids qui peut être attribuée au départ de molécules d'eau liées aux groupes sulfoniques. Au-delà de 280°C, ce sont les fonctions alcoyles et hydroxyles résiduelles qui s'éliminent. Au-dessus de 420°C, il y a dégradation du polycondensat.

La déshydratation mesurée entre 80 et 150°C correspond au départ de 4 molécules d'eau par groupement sulfonique. Pour un échantillon conservé pendant 24 heures dans une enceinte à pression saturante de vapeur d'eau, ce sont 10 molécules d'eau par groupement sulfonique qui sont évaporées.

Lors d'un maintien isotherme à 200°C pendant 5 heures, la perte de masse, en-dehors de la déshydratation (18,6 %) est de 0,4 % de la masse initiale de l'échantillon. Celui-ci perd ensuite 0,9 % de sa masse au cours du chauffage jusqu'à 250°C. Le maintien à 250°C pendant deux heures se traduit par une perte supplémentaire de 0,7 % par rapport à la masse initiale. Replacé dans une enceinte à pression saturante de vapeur d'eau, l'échantillon reprend de l'eau d'hydratation. Les groupements sulfoniques n'ont pas été affectés par ce traitement thermique à 250°C.

Après une analyse thermique différentielle jusqu'à 400°C, ou un maintien isotherme pendant 5 heures à 200°C ou pendant 2 heures à 250°C, l'échantillon présente un spectre infrarouge très voisin de celui qu'il avait avant le traitement thermique, ce qui confirme sa bonne tenue thermique.

EXEMPLE 4

poly (acide benzyl sulfonique siloxane-co-diphényl siloxane-co-vinyl siloxane) (en abrégé : PBPS<sub>2</sub>S) et poly (acide benzyl sulfonique siloxane-co-diphényl siloxane-co-vinylsiloxane) (en abrégé : PBVS<sub>2</sub>S)

**FEUILLE DE REMPLACEMENT**

-15-

Ces produits sont obtenus respectivement par hydrolyse et polycondensation du TEBS et du diphenyldiethoxysilane (PES) dans le premier cas, et du TEBS, du TMVS et du PES dans le second cas.

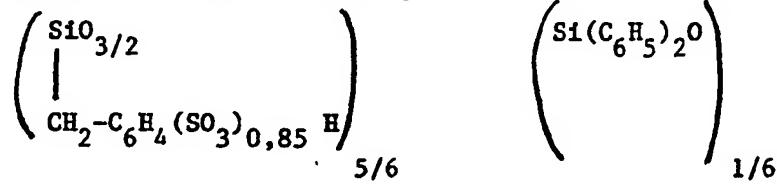
Les essais ont été effectués, l'un avec 5/6 de TEBS et 1/6 de PES (en moles) pour aboutir au poly(benzylsiloxane-co-diphenyl siloxane), l'autre avec 0,77 TEBS, 0,15 TMVS et 0,08 PES pour former le poly(benzylsiloxane-co-diphenylsiloxane-co-vinylsiloxane), cette dernière nomenclature conventionnelle signifiant que les groupements benzyle, allyle et diphenyle sont donc rattachés à un atome de silicium différent. Après une semaine à l'étuve à 75°C, les produits obtenus, solubles dans le tétrachlorure de carbone, ont un spectre infrarouge très voisin de celui du produit correspondant obtenu à l'exemple 3.

Les deux échantillons sont ensuite sulfonés à 20°C pendant 45 min pour le premier, et pendant 90 min pour le second.

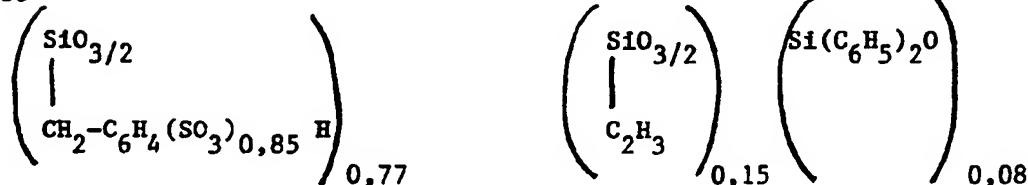
La quantité d'acide chlorosulfonique introduite est calculée pour sulfonner 85 % des cycles benzyle.

Les produits obtenus sont des poudres dont les grains gonflent dans l'eau jusqu'à former un gel visqueux.

Les formules brutes des motifs du polycondensat obtenu peuvent être représentées respectivement par :



et



Le produit (PBPVS<sub>3</sub>S) a été caractérisé de la façon suivante, en opérant sur un échantillon lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché dans une étuve à 40°C.

#### Mise en forme et tenue mécanique

Par pressage à chaud (80°C) dans un moule à pastiller, on a réalisé une membrane. Cette membrane est translucide et a une bonne tenue mécanique, même après réhydratation.

#### **FEUILLE DE REMPLACEMENT**

-16-

Une telle membrane peut-être utilisée dans la réalisation d'une pile à combustible hydrogène/oxygène.

Capacité d'échange

Le dosage pH-métrique montre que la capacité d'échange est de 3,5 moles  $H^+$ /kg.

Le taux pratique de sulfonation des groupements benzyle peut être estimé à environ 0,6.

Conductivité

Sur un échantillon conservé à l'air ambiant, on a mesuré à température ambiante une conductivité de  $9 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ . Après une nuit dans une enceinte à pression saturante de vapeur d'eau, l'échantillon présentait une conductivité de  $6 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ .

Analyse thermogravimétrique (vitesse de chauffage : 5°C/min.)

Cette étude est effectuée sur un échantillon conservé à l'air ambiant. Jusqu'à 200°C environ, la perte de masse (eau) est d'environ 20 %. A partir de 350°C, la perte de masse s'accélère et correspond à une dégradation du produit.

La déshydratation mesurée à 150°C correspond à la perte de 6 molécules d'eau par groupement sulfonique.

(vitesse de chauffage : 5°C/min.).

De façon analogue, à celle décrite pour le PBPVS<sub>3</sub>S, on a préparé (en remplaçant le TMVS par le triméthoxyallylsilane), un poly (acide benzylsulfonique siloxane-co-diphénylsiloxane-co-allylsiloxane).

EXEMPLE 5

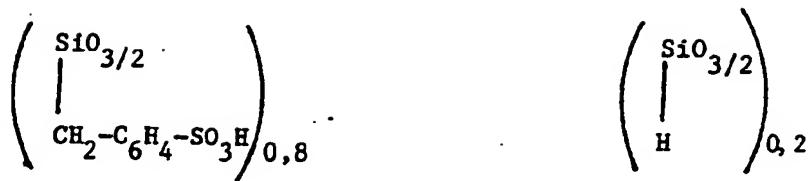
Exemple de réticulation avec le divinylbenzène

Au départ de 0,8 mole de TEBS et de 0,2 mole de triéthoxysilane, on effectue la réaction d'hydrolyse et polycondensation, puis la réaction de sulfonation, de façon analogue à celle décrite à l'exemple 1 (taux de sulfonation = 1).

On obtient un polycondensat sulfoné composé de motifs de formule brute

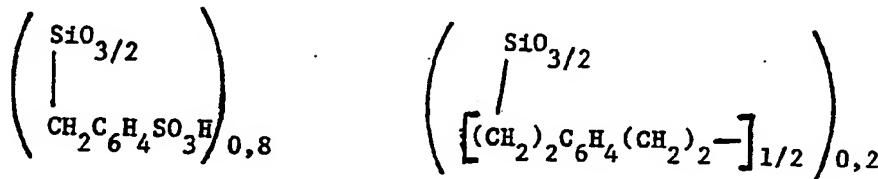
**FEUILLE DE REMPLACEMENT**

-17-



Le polycondensat sulfoné est dissous dans le dichlorométhane et on ajoute sous agitation 0,1 mole de divinylbenzène, ainsi que de l'acide hexachloroplatinique ( $2 \cdot 10^{-5}$  mole, dissous dans l'isopropanol). On évapore les solvants jusqu'à obtention d'un produit visqueux que l'on met sous forme de film par coulée. Le produit est alors réticulé par passage sous une rampe U.V.

Le produit obtenu est constitué de motifs de formule brute



#### EXEMPLE 6

Une des applications des membranes de l'invention est la réalisation de piles de longue durée à électrolyte solide. Il s'agit en particulier de piles dans lesquelles les réactions d'électrode sont, à l'une des électrodes, l'oxydation de l'hydrogène en ions  $\text{H}^+$  (la source d'hydrogène étant par exemple un métal hydruré, ou un couple métal/hydrate), et, à l'autre électrode, la réduction de l'ion  $\text{H}^+$  par un électron, et l'intercalation de l'hydrogène formé dans un matériau tel que le dioxyde de manganèse, l'oxyde de plomb  $\text{PbO}_2$  ou l'oxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Un exemple de réalisation avec un couple métal/hydrate salin, est donné ci-après :

#### UTILISATION DU PBSS COMME ELECTROLYTE SOLIDE DANS UNE PILE

$\text{Zn, (ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O), (Na}_3\text{PO}_4, 12\text{H}_2\text{O) / PBSS / MnO}_2$ , PBSS, noir d'acétylène

Ici, la solubilité du PBSS dans l'eau procure une grande facilité de mise en forme. En tenant compte de la masse volumique du PBSS, des dimensions du moule et de l'épaisseur de la pastille désirée, on dissout une masse précise de PBSS dans de l'eau distillée. La solution est dégazée afin d'éviter la formation de bulles pendant le séchage, puis versée dans un

#### **FEUILLE DE REMPLACEMENT**

-18-

moule. Les moules sont réalisés dans des feuilles d'aluminium enduites de téflon. L'évaporation de l'eau peut être effectuée en étuve à 40°C.

On a réalisé de cette façon des pastilles de PBSS ayant une épaisseur de 800  $\mu\text{m}$ .

Avec ces pastilles constituant l'électrolyte solide, on a réalisé la pile indiquée en titre.

On a comparé cette pile avec une pile utilisant comme électrolyte solide un conducteur protonique classique, l'hydrogénophosphate d'uranylique (HUP).

Dans toutes les décharges intensiostatiques la pile Zn/PBSS/MnO<sub>2</sub> a eu des comportements très supérieurs à ceux de la pile Zn/HUP/MnO<sub>2</sub>. Des densités de courant de 110  $\text{mA.cm}^{-2}$  ont été obtenues contre un maximum de 5  $\text{mA.cm}^{-2}$  avec HUP. Pour une même densité de courant de décharge, la chute de potentiel est beaucoup plus lente avec PBSS. Par exemple pour  $i = 0,25\text{mA.cm}^{-2}$ , la tension est initialement 2,3 V et reste supérieure à 1,5 V pendant plus de 100 heures alors qu'elle chute au bout de 10 heures dans le cas de HUP.

#### EXEMPLE 7

##### Supercondensateur

Le principe des supercondensateurs formés de deux électrodes à grande surface spécifique ayant des propriétés de conducteur électronique, entourant une membrane ayant des propriétés de conducteur ionique, est déjà connu.

On obtient ainsi un système de double couche d'accumulation d'ions et d'électrons, à interfaces bloquantes, permettant le stockage de l'énergie électrique.

L'invention a pour objet un tel supercondensateur dans lequel la membrane est telle que définie dans la présente demande.

Les électrodes peuvent être notamment en tissu de graphite ou en poudre de carbone.

On a préparé un tel supercondensateur de la façon suivante :

Les électrodes de ce supercondensateur sont constituées par des tissus de graphite ayant subi un traitement thermique afin d'accroître leur surface spécifique. Ces tissus sont imprégnés de PBSS par immersion dans une solution aqueuse concentrée et dégazés sous pression réduite, afin de

-19-

favoriser la pénétration du PBSS dans les pores du graphite. Les électrodes sont ensuite séchées à 40°C.

L'électrolyte est une pastille de PBSS de 150 µm d'épaisseur.

Le supercondensateur est monté en déposant une goutte d'une solution concentrée de PBSS sur la face de l'électrode en contact avec l'électrolyte, pour obtenir une bonne interface. Le dispositif est placé dans un boîtier type "pile bouton" étanchéifié par un joint de silicone pour empêcher sa déshydratation.

Ce supercondensateur présente une capacité de 1F pour une tension de 1,2V.

#### EXEMPLE 8

##### Dispositif électrochrome

On connaît le principe des systèmes électrochromes utilisant le changement de coloration d'un matériau, lors de son changement de degré d'oxydation, en particulier des conducteurs mixtes (conducteurs ioniques et électroniques) ayant des propriétés d'électrochromisme, c'est-à-dire capable de donner lieu à un changement de coloration, réversible, induit par l'insertion d'ions sous l'influence d'un courant électrique (voir par exemple A. DONNADIEU, Materials Science and Engineering, B3 (1989), pp 185-195.

L'invention concerne un tel système électrochrome, constitué par exemple par deux électrodes ayant des propriétés de conducteur mixte entourant une membrane d'électrolyte solide conducteur protonique, dans lequel au moins une des deux électrodes a des propriétés d'électrochromisme mettant en œuvre l'ion H<sup>+</sup>, caractérisé par le fait que la membrane est telle que définie dans la présente demande.

Parmi les matériaux doués d'électrochromisme, on citera par exemple WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, etc ...

On a préparé une cellule électrochrome selon le schéma suivant :

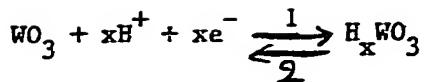
ITO/WO<sub>3</sub>/Electrolyte solide/IrO<sub>2</sub>/ITO.

L'ITO (Indium Tin Oxide) est un oxyde d'indium et d'étain, qui est un conducteur électronique transparent. Les électrodes ITO permettent d'appliquer une tension électrique au dispositif.

WO<sub>3</sub> est le matériau électrochrome. La réaction (réversible) d'électrode est la suivante :

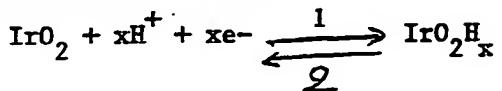
#### **FEUILLE DE REMPLACEMENT**

-20-



$\text{WO}_3$  est incolore ;  $\text{H}_x\text{WO}_3$  est de couleur bleue.

$\text{IrO}_2$  est un conducteur mixte présentant également un phénomène d'électrochromisme selon les réactions :



$\text{IrO}_{2-x}\text{H}_x$  est gris foncé ;  $\text{IrO}_2$  est incolore.

On observe donc une coloration dans le sens 1, et une décoloration dans le sens 2.

L'électrolyte solide est une membrane de PBSS.

En fonctionnement, on applique une tension de 1 à 2 V. L'intensité maximale du courant est de 500 mA. La puissance maximale dissipée est de l'ordre de 1 watt.

Durée de vie = supérieure à  $2 \cdot 10^4$  cycles.

Temps de commutation = 20s/100 cm<sup>2</sup>.

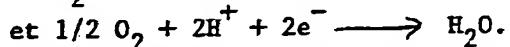
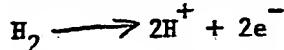
#### EXEMPLE 9

#### Pile à combustible

Les piles à combustibles sont caractérisées par le fait qu'elles sont approvisionnées en réactifs (généralement gazeux) de façon continue.

On peut utiliser la membrane de l'invention dans des piles à combustible fonctionnant sur le principe connu de la pile à hydrogène/oxygène. Il s'agit de piles dont un compartiment est alimenté en hydrogène ou précurseur d'hydrogène (comme le méthanol). Le méthanol peut être décomposé en hydrogène et oxydes de carbone, soit en amont, soit in situ, en présence de catalyseurs appropriés. L'autre compartiment est alimenté en oxygène, éventuellement sous forme d'air. Chaque compartiment est muni d'une électrode pour collecter le courant.

Les réactions d'électrodes sont :



On utilise une telle pile à des températures généralement inférieures à 200°C, de préférence sous pression, par exemple jusqu'à 5

-21-

atmosphères, soit  $5.10^5$  Pa environ.

On a réalisé par exemple la pile suivante

Les électrodes (Prototech) sont constituées de platine finement divisé déposé sur graphite. La face destinée à être en contact avec la membrane est imprégnée de polymère de l'exemple 5 par "dip coating" de façon à améliorer le contact physique et électrique entre l'électrode et la membrane.

La membrane est constituée du matériau de l'exemple 5. Il s'agit d'une membrane ayant une épaisseur de 125  $\mu\text{m}$ , qui a subi quatre traitements de lavage à l'eau chaude (80°C) ayant chacun une durée d'une heure, afin d'éliminer d'éventuelles impuretés hydrosolubles.

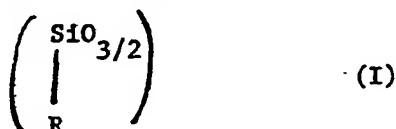
La membrane est enserrée entre les deux électrodes, le tout étant disposé dans un conteneur approprié, avec des moyens d'alimentation des compartiments d'électrodes respectivement en hydrogène et oxygène humidifiés et sous pression ( $3.10^5$  Pa)

On a obtenu une densité de courant de  $300 \text{ mA/cm}^2$  sous une tension de 0,7V.

## FEUILLE DE REMPLACEMENT

REVENDICATIONS

1. Membrane à base de polyorganosiloxane, contenant au moins 10 %, en motifs, de motifs de formule brute (I) :



dans laquelle :

R, lié au silicium par une liaison silicium-carbone, représente

$-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{(SO}_3\text{H})_t$

Ar est un groupement phénylène éventuellement substitué,

et t représente le taux de sulfonation des groupements Ar qui peut varier de 0,1 à 2,

ledit polyorganosiloxane étant éventuellement sous forme hydratée.

2. Membrane selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le groupement Ar est substitué par un ou plusieurs halogénures tels que le fluor ou le chlore.

3. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit polyorganosiloxane contient au moins 30 %, et en particulier au moins 50 % de motifs de formule (I).

4. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit polyorganosiloxane contient en outre jusqu'à 90 % en motifs, de motifs de formule (II)



dans laquelle R' représente -H, ou bien R', lié au silicium par une liaison silicium-carbone, est un groupement organique monovalent facilitant la réticulation, ou bien R' est un groupement divalent réticulant, dont la liaison pendante est une liaison carbone-silicium, reliant entre eux deux motifs du polyorganosiloxane.

5. Membrane selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que R' représente -H ou un groupement alcényle à double liaison terminale ayant de 2 à 6 atomes de carbone.

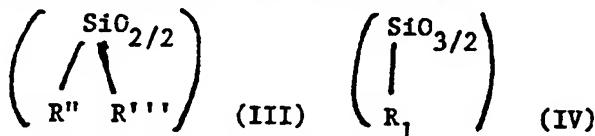
6. Membrane selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que R' est un groupement vinyle ou allyle.

-23-

7. Membrane selon la revendication 4, caractérisée par le fait que R' est un groupement alcénylène ayant de 4 à 12 atomes de carbone.

8. Membrane selon la revendication 4, caractérisée par le fait que R' est un groupement  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ .

9. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit polyorganosiloxane comporte en outre des motifs de formule (III) et/ou de formule (IV) :



dans laquelle  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}''$  et  $\text{R}'''$  représentent indépendamment des groupements organiques, liés au silicium par une liaison silicium-carbone, qui sont capables de modifier les propriétés mécaniques dudit polyorganosiloxane.

10. Membrane selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que ledit polyorganoxiloxane contient jusqu'à 10 % en motifs, de motifs III et/ou IV.

11. Membrane selon la revendication 9 ou 10, caractérisée par le fait que  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}''$  et  $\text{R}'''$  représentent indépendamment des groupements aryle éventuellement substitués, ou des groupements alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

12. Membrane selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}''$  et  $\text{R}'''$  représentent chacun un groupement phényle éventuellement substitué.

13. Membrane selon la revendication 11 ou 12, caractérisée par le fait que lesdits groupements aryle ou phényle sont substitués par un ou plusieurs halogènes tels que le fluor ou le chlore.

14. Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que ledit polyorganosiloxane est constitué de motifs de formule (I).

15. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit polyorganosiloxane est à l'état hydraté.

16. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit polyorganosiloxane contient en outre des motifs de formule V

$(\text{SiO}_2)$  V

## FEUILLE DE REMPLACEMENT

-24-

17. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle est constituée uniquement de motifs de formule I et éventuellement de motifs de formule II, III, IV et/ou V.

18. Membrane selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que ledit polyorganosiloxane contient moins de 10 %, en motifs, et en particulier moins de 5 %, de motifs de formule V.

19. Membrane selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que ledit polyorganosiloxane est exempt de formule V.

20. Procédé de préparation d'une membrane telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'on soumet un composé de formule  $\text{Si(OAlk)}_3\text{R}_2$ , dans laquelle  $\text{R}_2$  représente un groupement benzyle éventuellement substitué non sulfoné ou un groupement  $-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{SO}_3\text{H}$ , Ar étant un groupement phénylène éventuellement substitué, et Alk est un groupement alkyle inférieur,

éventuellement en mélange, dans les proportions requises, avec au moins un composé de formules  $\text{Si(OAlk)}_3\text{R}_3$  et/ou  $\text{Si(OAlk)}_2\text{R}''\text{R}'''$  et/ou  $\text{Si(OAlk)}_3\text{R}_1$ , et/ou  $\text{Si(OAlk)}_4$ ,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}''$  et  $\text{R}'''$  étant tels que définis dans l'une quelconque des revendications 9 et 11 à 14, et  $\text{R}_3$  est un groupement précurseur d'un groupement réticulant,

à une réaction d'hydrolyse et de polycondensation, selon les méthodes connues, pour obtenir le polyorganosiloxane correspondant, puis que, dans le cas où  $\text{R}_2$  représente un groupement benzyle non sulfoné éventuellement substitué, l'on soumet le produit obtenu à une réaction de sulfonation, et que, le cas échéant on soumet le produit obtenu à une réaction de réticulation selon les méthodes connues, et que l'on met le produit obtenu sous la forme désirée pour constituer ladite membrane.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que  $\text{R}_3$  représente  $-\text{H}$  ou un groupement alcényle à double liaison terminale ayant de 2 à 6 atomes de carbone.

22. Procédé selon la revendication 20 ou 21, caractérisé par le fait que la réaction d'hydrolyse et de polycondensation consiste à ajouter au produit de départ ou au mélange de produits de départ une quantité d'eau suffisante pour hydrolyser les groupements alkoxyallane des produits de départ en groupements silanols correspondants, puis à chauffer le mélange

-25-

réactionnel jusqu'à poids constant, à une température pouvant aller de 40 à 70°C.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, caractérisé par le fait que le groupement Alk est un groupement méthyle, éthyle ou isopropyle.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, caractérisé par le fait que la réaction de sulfonation est effectuée à l'aide d'un acide halogénosulfonique.

25. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que la réaction de sulfonation est effectuée à l'aide de l'acide chlorosulfonique.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 25, caractérisé par le fait que l'on effectue la réticulation soit par chauffage final d'un produit obtenu contenant des motifs  $Si(OAlk)_3R_3$ ,  $R_3$  étant un groupement alcényle à double liaison terminale, soit par hydrosilylation d'un produit obtenu contenant des motifs  $Si(OAlk)_3H$ , en présence d'un agent réticulant diénique.

27. Membrane à base de polyorganosiloxane, pouvant être obtenue selon le procédé de l'une quelconque des revendications 20 à 26.

28. Utilisation d'une membrane telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 19 et 27, comme conducteur ionique solide ou comme résine échangeuse d'ions.

29. Utilisation selon la revendication 28, comme électrolyte solide pour accumulateurs, piles, piles à combustible, capteurs, dispositifs électrochromiques ou supercondensateurs.

## FEUILLE DE REMPLACEMENT

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/FR91/00974

## I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) \*

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl. <sup>5</sup> : C08G 77/28; C08G 77/392; H01B 1/12; H01M 8/02; H01M 2/16

## II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ?

Classification System	Classification Symbols
Int. Cl. <sup>5</sup>	C08G; H01B; H01M

Documentation Searched other than Minimum Documentation  
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched \*

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT\*

Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	GB, A, 1 451 726 (MERCK PATENT GMBH) 6 October 1976,  see page 2, lines 12-19 see page 2, lines 25-29 see page 2, lines 75-79 see page 4, lines 11-44 see page 4, lines 78-105 see page 5, lines 88-93; claims 1-6, 24, 27, 28; examples 1, 3, 5, 7-9	1, 2, 4-6, 9-12, 16, 20, 23-25, 27, 28
X	FR, A, 2 413 416 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 27 July 1979, cited in the application see claims 1, 13, 14	1
A	EP, A, 0 098 946 (DEGUSSA AKTIEN GESELLSCHAFT) 25 January 1984, see claims 1, 2, 5, 14	1

\* Special categories of cited documents: <sup>10</sup>

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

27 February 1992 (27.02.92)

Date of Mailing of this International Search Report

11 March 1992 (11.03.92)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. FR 9100974**  
**SA 54776**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 27/02/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB-A-1451726	06-10-76	DE-A- BE-A- CH-A- FR-A, B JP-A- NL-A- SE-A- US-A-	2357184 822175 592698 2251594 50080400 7411688 7414129 4017528	22-05-75 14-05-75 15-11-77 13-06-75 30-06-75 21-05-75 20-05-75 12-04-77
FR-A-2413416	27-07-79	DE-A- GB-A, B US-A-	2758415 2015549 4238590	12-07-79 12-09-79 09-12-80
EP-A-0098946	25-01-84	DE-A- JP-C- JP-A- JP-B- US-A-	3226093 1528595 59020325 62033249 4552700	19-01-84 30-10-89 02-02-84 20-07-87 12-11-85

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale N°

PCT/FR 91/00974

## I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>1)</sup>

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB 5 C08G77/28;  
H01M2/16

C08G77/392;

H01B1/12;

H01M8/02

## II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ

Documentation minimale consultée<sup>2)</sup>

Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	C08G ;	H01B ; H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté

## III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS<sup>3)</sup>

Catégorie <sup>4)</sup>	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, <sup>5)</sup> des passages pertinents <sup>6)</sup>	No. des revendications visées <sup>7)</sup>
X	GB,A,1 451 726 (MERCK PATENT GMBH) 6 Octobre 1976  voir page 2, ligne 12 - ligne 19 voir page 2, ligne 25 - ligne 29 voir page 2, ligne 75 - ligne 79 voir page 4, ligne 11 - ligne 44 voir page 4, ligne 78 - ligne 105 voir page 5, ligne 88 - ligne 93; revendications 1-6,24,27,28; exemples 1,3,5,7-9 ---	1,2,4-6, 9-12,16, 20, 23-25, 27,28
X	FR,A,2 413 416 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 27 Juillet 1979 cité dans la demande voir revendications 1,13,14 ---	1 ---

<sup>1)</sup> Catégories spéciales de documents cités:<sup>8)</sup>

- <sup>"A"</sup> document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- <sup>"E"</sup> document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- <sup>"L"</sup> document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiqué)
- <sup>"U"</sup> document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- <sup>"P"</sup> document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- <sup>"T"</sup> document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- <sup>"X"</sup> document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive
- <sup>"Y"</sup> document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.
- <sup>"A"</sup> document qui fait partie de la même famille de brevets

## IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 27 FEVRIER 1992

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11.03.92

Administration chargée de la recherche internationale

OFFICE EUROPEEN DES BREVETS

Signature du fonctionnaire autorisé

KANETAKIS I.

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS <sup>14</sup>		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie		No. des revendications citées <sup>18</sup>
A	EP, A, 0 098 946 (DEGUSSA AKTIEN GESELLSCHAFT) 25 Janvier 1984 voir revendications 1,2,5,14 --- <i>Maretzky</i>	1

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

FR 9100974  
SA 54776

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont extraits du fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 27/02/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
GB-A-1451726	06-10-76	DE-A- BE-A- CH-A- FR-A, B JP-A- NL-A- SE-A- US-A-	2357184 822175 592698 2251594 50080400 7411688 7414129 4017528	22-05-75 14-05-75 15-11-77 13-06-75 30-06-75 21-05-75 20-05-75 12-04-77
FR-A-2413416	27-07-79	DE-A- GB-A, B US-A-	2758415 2015549 4238590	12-07-79 12-09-79 09-12-80
EP-A-0098946	25-01-84	DE-A- JP-C- JP-A- JP-B- US-A-	3226093 1528595 59020325 62033249 4552700	19-01-84 30-10-89 02-02-84 20-07-87 12-11-85